Das Tyndallphänomen in Flüssigkeiten

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

einer Hohen philosophischen Fakultät

der Universität Leipzig

vorgelegt von

Walther Kangro

aus Riga

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Leipzig und Berlin

Verlag von Wilhelm Engelmann

1914

Angenommen von der III. Sektion auf Grund der Gutachten der Herren Le Blanc und Hantzsch.

Leipzig, den 13. Januar 1914. Der Prokanzellar
Kirchner.

Alle Rechte, insbesondere das der Übersetzung, vorbehalten

Sonderabdruck aus Zeitschrift f. physik. Chemie
Band LXXXVII, Heft 2

Meinen Eltern

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547026_0035

Inhaltsverzeichnis.

Seite

Einleitung 7
a) Einiges über das Tyndallphänomen 7
b) Geschichtliches 8
Vorversuche 11
a) Reinigungsversuche mit Hilfe der Kataphorese 11
b) Reinigungsversuche mit Hilfe der Fällungsmethode 12
c) Diskussion derselben 13
Apparatur 14
a) Photographische Photometrie 14
b) Konstanz der Lichtquelle 15
c) Strahlengang 15
d) Abblendung 17
e) Entwicklung 18
f) Kassette und Objektiv 18
g) Platten 18
h) Messung der Schwärzung 19
i) Untersuchungsgefässe 19
k) Einstellung 20
l) Belichtung 20
m) Fehlerquellen 22
Untersuchung des Tyndallphänomens mit Hilfe der photographisch-photometrischen Methode 23
Quantitative Wiederholung einiger Versuche von W. Spring 26
Versuche über den Einfluss der Wellenlänge des Lichtes auf das Tyndallphänomen 32
Einige kleinere Versuche 36
Destillationsversuche 38
Zusammenfassung 41

Einleitung.

Wird ein Massenteilchen, das von einem Medium von anderer optischer Dichte umgeben ist, von einem Lichtstrahl getroffen, so können im allgemeinen drei Vorgänge stattfinden:

1. Eintritt des Lichtes in das Massenteilchen,
2. Reflexion an der Oberfläche des Teilchens,
3. Beugung.

Die beiden erstgenannten Vorgänge werden, wie das ohne weiteres aus der Wellennatur des Lichtes folgt, nur dann eintreten, wenn das vom Lichtstrahl getroffene Teilchen grösser ist, als die Wellenlänge des auffallenden Lichtes. Aber auch wenn das Teilchen kleiner ist als die entsprechende Wellenlänge, übt es dennoch eine Wirkung auf den Verlauf des Lichtstrahles aus, indem es ihn wenigstens teilweise aus seiner Richtung ablenkt. Doch kann nun nicht mehr von Reflexion oder Brechung die Rede sein, es tritt hier vielmehr eine neue, als „Beugung des Lichtes" bezeichnete Erscheinung auf. Theoretisch sind diese Beugungserscheinungen von Lord Rayleigh (Strutt)[1]) behandelt worden. Nach ihm ist die Intensität J des abgebeugten Lichtes:

$$J = f\left(\frac{(d' - d)^2}{d^2}\,\frac{T^2}{\lambda^4}\right)$$

wenn d' die optische Dichte des Teilchens, d die optische Dichte des umgebenden Mediums, T das Volumen des Teilchens, λ die Wellenlänge des auffallenden Lichtes sind. In der Funktion f steckt noch die Anzahl der Teilchen pro Volumeinheit. Jedoch ist vorauszusehen, dass wenn diese Grösse so gross wird, dass der Abstand der einzelnen Teilchen voneinander kleiner wird als ca. $^1/_2$ Wellenlänge, eine Beugung nicht mehr stattfinden kann, da dann das ganze System vom Lichte

[1]) Phil. Mag. [4] 41; 107; 274; 447 (1871); 47, 375 (1899).

wie ein homogenes Medium durchsetzt wird. Die Gültigkeit der Formel bedarf also in dieser Hinsicht einer Einschränkung.

Das gebeugte Licht erweist sich als polarisiert, und zwar schwingt das Licht in einer Ebene senkrecht zum einfallenden Strahl. In dieser Ebene ist es vollständig polarisiert [1]).

Man besitzt also hier ein Kriterium dafür, ob man es wirklich nur mit gebeugtem Licht zu tun hat. Dieses soll ausdrücklich hervorgehoben werden, da man vielfach in der Literatur die Angabe findet, das abgebeugte Licht sei nur teilweise polarisiert. In solchen Fällen hat man es aber stets mit teilweise gebeugtem, teilweise auch reflektiertem Licht zu tun.

Aus der Rayleighschen Formel ist ferner zu ersehen, dass die kurzen Wellen in abgebeugtem Licht vorherrschen werden. Daraus folgt eine weitere Eigentümlichkeit des gebeugten Lichtes: es ist immer von bläulicher Farbe. Zeigt daher ein „Beugungsphänomen", das in einem farblosen Medium durch weisses Licht hervorgerufen wird, eine andere Farbe, so hat man es wiederum nicht mit einem reinen Beugungsphänomen zu tun, sondern mit teilweise reflektiertem Lichte.

Als erster entdeckte Tyndall solche Beugungserscheinungen im Jahre 1869 an photochemisch empfindlichen Gasen und Dämpfen. Nach ihm ist das Beugungsphänomen „Tyndallphänomen" benannt worden.

Nachdem einige französische Forscher (A. Lallemand [2]) und L. Soret [3])) schon Flüssigkeiten auf ihr Verhalten dem Tyndallphänomen gegenüber untersucht hatten, war es W. Spring [4]), der in systematischer Weise die Beugungserscheinungen zur Untersuchung chemischer Probleme heranzog. Vor allem stellte sich Spring die Frage, ob das Tyndallphänomen eine den reinen Flüssigkeiten selbst zuzuschreibende Erscheinung wäre, ob also die Beugung etwa an Flüssigkeitsmolekeln oder Anhäufungen derselben stattfände, oder ob sie durch zufällige Verunreinigungen hervorgerufen würde.

Es ist nämlich durchaus nicht ausgeschlossen, dass auch eine vollkommen reine, homogene Flüssigkeit ein Beugungsphänomen zeigen kann. Nach neuern Anschauungen ist jede Flüssigkeit ein in dem Sinne heterogenes Gebilde, dass in ihr neben einfachen Molekeln noch Molekülkomplexe vorhanden sind. Es ist sehr leicht möglich, dass solche Komplexe eine andere optische Dichte besitzen, als die einfachen Molekeln.

[1]) Winkelmann, Handbuch der Physik, zweite Aufl. **6**, 1115.
[2]) Comp. rend. **69**, 189 (1869).
[3]) Comp. rend. **69**, 1192 (1869).
[4]) Rec. trav. chim. des Pays-Bas et de la Belgique **18**, 153; 233; (1899).

Somit sind alle Bedingungen für eine Beugung gegeben, falls noch der Abstand der einzelnen grössern Komplexe voneinander genügend gross ist. Dieser letztere Umstand ist auch bei Lösungen von Wichtigkeit: es kann eine Beugung nur dann eintreten, wenn der Abstand zwischen den Molekeln des gelösten Stoffes nicht kleiner ist, als $^1/_2$ Wellenlänge. Dieses ist aber nur bei sehr verdünnten Lösungen der Fall. Nimmt man jedoch auch hier Komplexbildung an, so wäre eine Beugungserscheinung auch in konzentriertern Lösungen möglich.

Man sieht also, dass die Frage, ob das Tyndallphänomen eine den reinen Flüssigkeiten selbst zuzuschreibende Erscheinung wäre, oder ob es von Verunreinigungen herrührte, von grösstem Interesse ist.

Sollte es nun gelingen, eine Flüssigkeit herzustellen, die kein Beugungsphänomen zeigte, sondern den Lichtstrahl ungehindert passieren liesse, so dass ein Beobachter aus seitlicher Richtung keinerlei Lichteindruck wahrnehmen könnte, so wäre damit für diesen Fall bewiesen, dass die vor der Reinigung beobachtete Beugung von Verunreinigungen herrührte. Eine solche Flüssigkeit würde „optisch leer" genannt werden können.

Spring gibt an, tatsächlich zu solchen optisch leeren Flüssigkeiten gekommen zu sein. Die Methoden, die ihn dazu geführt haben, sollen hier kurz skizziert werden.

Nachdem Destillations- und Filtrationsversuche nicht zum Ziele geführt hatten, gelang es ihm endlich, auf zweierlei Weise zu solchen Flüssigkeiten zu gelangen, die er als optisch leer bezeichnet.

Die erste Methode besteht darin, dass man die in einer Flüssigkeit suspendierten Teilchen einem hohen elektrischen Potentialgefälle aussetzt. Es entsteht dann die als „Kataphorese" bezeichnete Erscheinung, nämlich eine Wanderung der Teilchen zu den Elektroden, wobei der Richtungssinn durch die Ladung der Teilchen bestimmt ist. Diese Fortwanderung soll eine so vollständige sein, dass man auf diesem Wege zu einer optisch leeren Flüssigkeit gelangen könne. Bei der zweiten Methode erzeugt man in der zu reinigenden Flüssigkeit einen voluminösen Niederschlag [z. B. $Fe(OH)_3$, $Zn(OH)_2$, $CaSiO_3$ usw.]. Hierbei dienen die kleinen suspendierten Teilchen, d. h. die Verunreinigungen der Flüssigkeit als Kondensationskerne: sie werden von dem Niederschlage okkludiert und zu Boden gerissen. Dieser Methode gibt Spring vor der andern bei weitem den Vorzug.

Nach Ausarbeitung dieser Methoden wandte W. Spring das Beugungsphänomen zur Bearbeitung verschiedener anderer chemischer Fragen an. Als solche sind zu nennen: Berechnungen über die obere Grenze

des absoluten Atomgewichts[1]); Berechnungen über die Sichtbarkeitsgrenze der Fluoreszenz[2]); ferner Betrachtungen über die Ursache der grünen Farbe von Gewässern in der Natur[3]) u. dergl. mehr. Die letzte Arbeit dieses Forschers mit Hilfe des Beugungsphänomens bezieht sich auf die Frage nach der Konstitution verschiedener Salzlösungen[4]).

Ausser W. Spring haben noch Lobry de Bruyn und C. Wolff[5]) das Tyndallphänomen zu chemischen Untersuchungen verwandt. Auch diese geben an, optisch leere Lösungen erhalten zu haben. Indem sie durch verschiedene Zusätze die Zusammensetzung der Lösungen änderten, gelangten sie dann zu dem Schlusse, dass zwischen kristalloiden und kolloiden Lösungen kein prinzipieller Unterschied bestände, sondern ein kontinuierlicher Übergang. Die genannten Forscher geben nämlich an, dass Lösungen von Salzen der Alkalien und Erdalkalien optisch leer zu erhalten seien, während die Zuckerarten je nach Molargewicht und Konzentration schon das Beugungsphänomen zeigen. Körper wie $P_2O_5 + 24\,MoO_3$ waren im Strahlenkegel der Bogenlampe noch viel stärker getrübt. Die Fällung wurde auch hier mit $Zn(OH)_2$ vorgenommen.

Leider bringen weder W. Spring, noch Lobry de Bruyn und Wolff genauere Angaben über ihre Versuchsanordnung. Aus dem wenigen, was darüber gesagt ist, kann man sich kein klares Bild von ihrer Apparatur machen. Lobry de Bruyn und Wolff geben an, in kleinen „flacons" von 100 ccm Inhalt gearbeitet zu haben, wobei der Niederschlag durch Zusammenfügen äquivalenter Mengen $NaOH$ und $ZnCl_2$-Lösung erzeugt wurde. Spring erzeugte einen Niederschlag von $CaSiO_3$ aus $Ca(OH)_2$ und kolloider SiO_2-Lösung. Diese letzte Methode hat den Vorzug, dass die Flüssigkeit nach der Fällung praktisch aus reinem Wasser besteht, wenn man die sehr geringe Löslichkeit des $CaSiO_3$ vernachlässigt. Spring hat noch andere kolloide Lösungen wie $Fe(OH)_3$ $Cd(OH)_2$ usw. zur Ausflockung gebracht. Über die Stromverhältnisse der Bogenlampe, über Ablenkung, über einen Einfluss der Farbe der Lösungen finden wir so gut wie gar keine Angabe bei den genannten Autoren.

In neuerer und neuester Zeit hat das Tyndallphänomen auf chemische Probleme wiederholt Anwendung gefunden. Besonders die Kolloidchemie bedient sich seiner des öftern. Auch der bemerkenswerten Arbeit

---

[1]) Rec. trav. chim. des Pays-Bas **24**, 297 (1905).
[2]) Loc. cit.
[3]) Loc. cit. **25**, 32 (1906).
[4]) Loc. cit. **29**, 163 (1910).
[5]) Rec. trav. chim. des Pays-Bas **23**, 155 (1904).

von A. Coehn[1]) sei hier Erwähnung getan. Ferner sind schon Apparate zur bequemern Beobachtung und Messung des Beugungsphänomens konstruiert worden[2]).

Nach allem diesem schien es wünschenswert, die Frage der Anwendbarkeit des Tyndallphänomens auf chemische Probleme näher zu untersuchen, die Fehlerquellen zu diskutieren und den Bereich der Anwendbarkeit genauer abzugrenzen. Insbesondere schien es geboten, genaue Angaben über Versuchsanordnungen zu geben, das subjektive Moment der Beobachtung nach Möglichkeit auszuschalten und eine gute Reproduzierbarkeit der Versuche anzustreben.

Das Tyndallphänomen an festen Körpern ist von W. Spring[3]) untersucht worden, indem er verschiedene (auch gefärbte) Gläser in den Strahlenkegel einer Bogenlampe brachte. Da jedoch die genaue Untersuchung an festen Körpern mit sehr erheblichen Schwierigkeiten verknüpft ist und an Gasen andererseits aus mancherlei Gründen, so z. B. wegen der Kleinheit der Moleküle, wegen der geringen optischen Dichten der Gase usw. das Beugungsphänomen nur sehr schwach sein kann, und endlich da für chemische Probleme wohl fast ausschliesslich Flüssigkeiten in Betracht kommen, so ist in der vorliegenden Arbeit von den festen und gasförmigen Körpern abgesehen worden, und das Tyndallphänomen nur an Flüssigkeiten untersucht worden.

Vorversuche.

Es ist ohne weiteres klar, dass man aus dem Auftreten des Tyndallphänomens in bestimmten Lösungen nur dann Schlüsse irgendwelcher Art ziehen kann, wenn das Lösungsmittel oder andere Lösungen kein oder nur ein schwaches Phänomen zeigen. Es ist deshalb von erheblicher Wichtigkeit, festzustellen, ob wirklich optisch leere Lösungen hergestellt werden können, und wir wiederholten daher die eingangs erwähnten Springschen Versuche zur Herstellung einer optisch leeren Lösung.

Reinigungsversuche mit Hilfe der Kataphorese.

Ein W-förmig gebogenes Rohr wurde so in den von einer Bogenlampe ausgehenden Strahlenkegel gestellt, dass der Schnittpunkt der konvergenten Strahlen in das Rohr fiel. (Durch eine geringe Wendung der lose angebrachten Kondensorlinse konnte der Schnittpunkt der Strahlen in jeden der vier Schenkel beliebig verlegt werden.) Es wurde mit

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **15**, 652 (1909).
[2]) Mecklenburg, Zeitschr. f. anorg. Chemie **74**, 207 (1912).
[3]) Rec. trav. chim. des Pays-Bas **19**, 339 (1900).

Wasser gefüllt und ein Strom von 220 Volt und 1—3 Milliamp. hindurchgeschickt. War der Widerstand des Wassers zu gross, so wurde er durch geringen Elektrolytzusatz (*HCl*, *NaCl*) herabgesetzt. Die Versuche wurden über Nacht ausgedehnt. Es war entschieden ein Erfolg zu verzeichnen, wenn auch nicht der gewünschte.

Es wurde dann versucht, die feinsten Staubteilchen mittels eines Niederschlages zu okkludieren und darauf den Niederschlag selbst unter dem Einfluss des Potentialgefälles wandern zu lassen. So wurden Niederschläge von $Fe(OH)_3$, $BaSO_4$ und andern mehr verwandt. Es zeigte sich auch eine Klärung der Lösung gegenüber ihrem ursprünglichen Zustande. Trotzdem konnte man immer noch einen sehr deutlichen Tyndallkegel in der Lösung wahrnehmen. Auch Variation der Stromstärke wurde versucht, führte aber nicht zu einem nennenswerten Erfolge.

Weit bessere Resultate zeitigte die zweite von Spring angegebene Methode.

Reinigungsversuche mit Hilfe der Fällungsmethode.

Das Prinzip dieser Methode wurde oben schon ausführlich dargelegt. Die praktische Ausführung geschah wie folgt: In gut gereinigtem ausgedämpften Erlenmeyerkolben aus Jenaer Geräteglas von 100 ccm Inhalt wurden Niederschläge von $Fe(OH)_3$ $Zn(OH)_2$ und $CaSiO_3$ erzeugt. Der Verschluss der Kolben geschah durch Korkstopfen, die mit Zinnfolie dick umwickelt waren. Ausserdem wurden die Stopfen gleich nach Verschluss ergiebig paraffiniert, so dass die Gefässe als luftdicht verschlossen angesehen werden konnten. Kautschukstopfen erwiesen sich als völlig unbrauchbar; auch sind Glasschliffe zn vermeiden, weil von ihnen stets feinste Glasteilchen in die Flüssigkeit gelangen. Um die über der Flüssigkeit befindliche Luft von Staub zu befreien, wurden die Kölbchen kurz nach Verschluss längere Zeit stark geschüttelt. Darauf wurden die Lösungen zum Absetzen stehengelassen. Die Zeit, die dazu verwandt wurde, war sehr verschieden. Sie schwankte zwischen einem Tage und mehrern Wochen. Zur Untersuchung auf Beugungsphänomene hin wurden die Kolben mit der Hand in den von einer Bogenlampe ausgehenden konvergenten Lichtkegel gehalten, so dass der Vereinigungspunkt der Strahlen in die Lösung fiel. Späterhin wurden die Kolben während der Untersuchung auf eine Unterlage gestellt, um das Durchschütteln möglichst zu vermeiden. Die Kolben von 100 ccm Inhalt wurden ungefähr mit 75 ccm Flüssigkeit beschickt, die lediglich aus den beiden Fällungsmitteln bestand. Als Fällungsmittel dienten:

$^1/_{10}$	norm.	$FeCl_3$	mit	der	äquivalenten	Menge	$NaOH$
$^1/_{10}$	„	$ZnCl_2$	„	„	„	„	$NaOH$
$^1/_{10}$	„	$CdCl_2$	„	„	„	„	$NaOH$
$^1/_{46}$	„	$Ca(OH)_2$	„	„	„	„	SiO_2-Lösung

Es stellte sich nun heraus, dass die Lösungen, die mit $Zn(OH)_2$ gereinigt waren, fast optisch leer erschienen. Die mit $Fe(OH)_3$ gereinigten Lösungen hingegen zeigten alle einen grünen Kegel. $Cd(OH)_2$ erwies sich als vollkommen ungeeignetes Fällungsmittel, während mit $CaSiO_3$ beachtenswerte Resultate erzielt werden konnten. Das seitlich abgebeugte Licht war weitgehend polarisiert, niemals aber vollständig.

Derartige Versuche wurden daraufhin in grösserer Zahl angestellt. Als Fällungsmittel dienten $CaSiO_3$ und hauptsächlich $Zn(OH)_2$, da diese beiden sich als die bei weitem brauchbarsten erwiesen hatten. Das Resultat blieb immer dasselbe, auch bei längerem Absitzenlassen. Darauf wurden die Versuchsbedingungen variiert. Es wurde z. B. eine Vorrichtung angewandt, die es gestattete, Fällungen unter Luftabschluss mehrmals nacheinander in der gleichen Flüssigkeit auszuführen, wobei Glashähne und Kautschukverbindungen vermieden wurden. Aber auch damit gelangte man nicht weiter, im Gegenteil, man erzielte noch schlechtere, d. h. noch mehr verunreinigte Lösungen. Auch die Zusammensetzung der Lösungen wurde variiert, indem die reagierenden Bestandteile nicht immer in äquivalenten Mengen zur Anwendung kamen. Hierbei erwies sich ein Überschuss an Lauge stets als schädlich, indem dadurch die Wände der Gefässe arg verschmutzt wurden. Die besten Resultate wurden an einer Lösung von $ZnCl_2$ erzielt, die mit genau äquivalenter Menge $NaOH$ versetzt war. Eine solche Lösung erwies sich wirklich als weitgehend klar, wenn auch nicht als vollkommen optisch leer.

Durch diese Vorversuche gelangten wir bald zur Überzeugung, dass die oben beschriebene Versuchsanordnung viel zu primitiv sei. Schon das Halten der Kolben in der Hand bedingt durch das unvermeidliche Durchschütteln erhebliche Fehler. Fernerhin ist es durchaus nicht gleichgültig, auf welcher Stelle der Flüssigkeit der Strahlenvereinigungspunkt liegt; auch blendet der grell beleuchtete weisse Niederschlag das Auge in hohem Masse. Hauptsächlich bewog uns aber neben andern Gründen das subjektive Moment bei der Beurteilung des Stärkegrades des Tyndallkegels, die Versuchsbedingungen definierter und objektiver zu wählen. Dieses geschah durch die in folgendem beschriebene Apparatur.

Apparatur.

Es kam in erster Linie darauf an, ein objektives Kriterium für die Lichtstärke des abgebeugten Lichtes zu gewinnen. Dieses geschieht auf dem Wege der Photometrie. Von allen bisher angewandten Methoden erschien uns die sog. „photographische Photometrie“ trotz erheblicher experimenteller Schwierigkeiten als die geeignetste, da sie fast völlig frei von subjektiven Momenten ist, eine stete Wiederholung der Messung, also auch besseren Vergleich ermöglicht und zuletzt sehr geringe Lichterscheinungen anzuzeigen imstande ist. Die einzelnen Lichteindrücke summieren sich hier nämlich während der Belichtungsdauer, während das menschliche Auge nur die momentane Lichtstärke empfindet.

Das Prinzip einer photographischen Photometrie ist in wenigen Worten klargelegt. Man lässt das zu photometrierende Licht anf eine photographische Platte einwirken und misst nachher die auf der Platte entstandene Schwärzung mit einem Apparate, der dieselbe zahlenmässig auszudrücken gestattet. Zwischen der Intensität des Lichtes und der Schwärzung besteht nach Schwarzschild die Beziehung:

$$S = f(i\,t^p),$$

wo S die Schwärzung, i die Intensität des Lichtes, t die Belichtungsdauer und p die Schwarzschildsche Konstante ist. Hieraus lässt sich also die Intensität des Lichtes berechnen, denn obgleich uns die Funktion f unbekannt ist, so ist sie doch bei gleichen Schwärzungen immer die gleiche. Finden wir also gleiche Schwärzungen bei verschiedener Belichtungsdauer, so können die t^p-Werte als Mass für die Intensität angesehen werden. Diese auf den ersten Blick sehr einfach zu handhabende Methode gewinnt bei näherer Betrachtung erheblich an Schwierigkeit. Vor allem ist naturgemäss jede Schwankung in der Intensität der Lichtquelle von grossem Einflusse. Noch grösser ist der Einfluss der Entwicklung. Wenn man bedenkt, wie kleine Unterschiede in der Schwärzung zur Messung gelangen sollen, so ergibt sich ohne weiteres, dass das geringste Überentwickeln oder Unterentwickeln eine Überlagerung der Werte herbeiführen muss. Ferner ist die Schwarzschildsche Konstante p für jede Plattensorte verschieden und nicht unabhängig von der Wellenlänge des Lichtes. Alle diese und noch weitere Fehlerquellen machen die Handhabung der photographischen Photometrie sehr unbequem. In folgendem soll beschrieben werden, wie es uns gelungen ist, die Fehlerquellen teilweise vollständig zu eliminieren, teilweise auf ein Minimum zu reduzieren.

Konstanz der Lichtwelle. Zu den Versuchen wurde eine Kohlenbogenlampe benutzt. Sie brannte bei einer Klemmenspannung von 45 Volt mit 20 Amp. Nun ist, wie bekannt, eine Schwankung in der Stromstärke von grossem Einfluss auf die Photometrie. Dahingehende Versuche haben gezeigt, dass schon bei Schwankungen von 0·5 Amp. sich die photometrischen Werte überlagerten. Es wurde daher ein Amperemeter in den Stromkreis geschaltet, das während der Belichtung ständig beobachtet wurde. Da die Lampe eine mechanische Regulierung hatte, so musste jede geringste Stromschwankung an einem Vorschaltwiderstande ausgeglichen werden. Die Widerstandsänderung musste möglichst kontinuierlich erfolgen. Zu diesem Zwecke wurde ein Widerstand nach Art einer Wheatstoneschen Brücke konstruiert, der es gestattete, den Widerstand im Intervalle von ca. 2 Ohm vollkommen stetig zu ändern. Für grössere Widerstandsänderungen wurde ein Kurbelwiderstand verwandt. Wesentlich wichtiger als die Konstanz der Stromstärke ist die Konstanz der Spannung. Die Klemmspannung einer Bogenlampe ist unter anderem bedingt durch den Widerstand der Kohlen und durch ihre Entfernung voneinander, falls die Spannung im Netz konstant ist. Zu unsern Versuchen entnahmen wir den Strom einer Akkumulatorenbatterie. Die Spannung im Netze konnte mithin als konstant angesehen werden. Auch waren die Kohlen der Lampe aus genügend sauberem Material hergestellt, so dass auch diese Fehlerquelle praktisch fast immer fort fiel. Es blieb also noch die Entfernung der Kohlen voneinander. Eine von K. Andrich benutzte Vorrichtung gestattete es, mit Hilfe einer Kurbel die Entfernung der Kohlen zu regulieren. Unter Verwendung dieser Vorrichtung gelang es, die Klemmspannung, sowie die Stromstärke in weitgehendem Masse konstant zu halten. Allerdings fanden auch jetzt noch Schwankungen in der Lichtintensität statt, die daher rührten, dass die Stellung des Kraters der positiven Elektrode in dem Masse, wie die Kohle abbrannte, sich änderte und letzterer unter Umständen von der negativen Elektrode sogar zum Teil verdeckt wurde. Jedoch waren diese Schwankungen nur gering und konnten bei diesen Untersuchungen zunächst vernachlässigt werden. Bei genauern Versuchen können sie leicht durch Einschalten einer photographischen Platte in den Hauptstrahlengang in Rechnung gestellt werden.

Strahlengang. W. Spring und Lobry de Bruyn wandten zu ihren Versuchen konvergente Strahlenkegel an, wobei der Schnittpunkt der Strahlen in die Flüssigkeit gebracht wurde. Nun ist ein konvergentes Strahlenbündel für eine Photometrie in den meisten Fällen durchaus nicht geeignet, da die Intensität des Lichtes in den verschiedenen

Teilen des beleuchteten Flächenstückes eine verschiedene ist. Wählt man dagegen ein paralleles Strahlenbündel, so ist die Intensitätsverteilung für viele Fälle genügend gleichmässig, obschon die Beleuchtung von der Lichtquelle entfernterer Flächenelemente infolge der Absorption des Lichtes in der Flüssigkeit von geringerer Intensität sein wird. Vollkommen gleichmässige Intensitätsverteilung würde ein schwach konvergentes Strahlenbündel geben, bei dem die durch Konvergenz erzeugte Steigerung der Intensität gerade durch die durch Absorption bewirkte Verminderung aufgehoben würde. Da dieser bestimmte Konvergenswinkel aber schwer zu ermitteln ist, und überdies in vorliegendem Falle eine solche Genauigkeit, wie später ersichtlich, zwecklos ist, so wurde ein paralleles Strahlenbündel angewandt. Der Strahlengang ist aus Fig. 1 leicht ersichtlich.

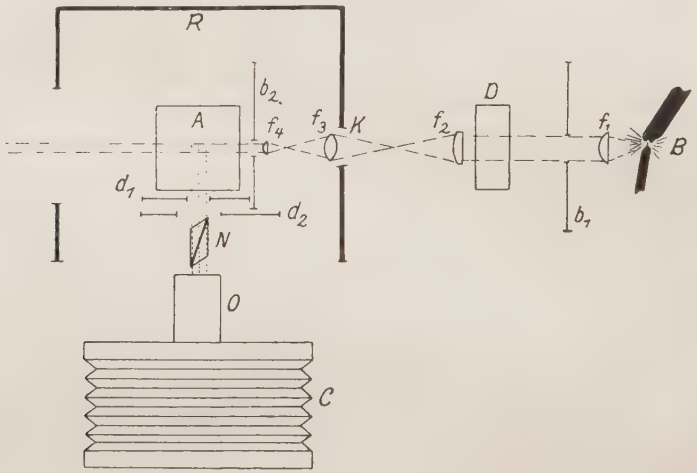


Fig. 1.

Ca. 20 cm von den Kohlen entfernt befindet sich die Quarzlinse f_1, die infolge ihrer grossen Nähe von dem Lichtkrater eine verhältnismässig sehr grosse Lichtmenge auffängt. In der ständig von kaltem Wasser durchströmten Kuvette ***D*** werden die Wärmestrahlen aufgefangen. Es ist dieses durchaus notwendig, da sonst die zu untersuchende Flüssigkeit stark erwärmt werden würde, was Konvexionsströmungen und Aufwirbeln des Niederschlages zur Folge hätte. Auch dürfen die übrigen Linsen nicht höherer Temperatur ausgesetzt werden. Durch die Linsen f_2, f_3 und f_4 (f_3 ist lediglich aus praktischen Gründen eingeschaltet), tritt das Licht in Form eines parallelen Strahlenbündels von ca. 4—6 mm Durchmesser in das Untersuchungsgefäss *A* ein und wird hier teilweise

abgebeugt. Das abgebeugte Licht gelangt durch das Nicol N (die geringe seitliche Verschiebung des Strahlenganges im Nicol ist in Fig. 1 nicht gezeichnet) in das Objektiv des photographischen Apparates C.

Das bei f_4 auftretende Strahlenbündel hat einen kreisförmigen Querschnitt. Die Beugung findet an jedem einzelnen kleinsten Teilchen nach allen Richtungen des Raumes statt. Es ist daher klar, dass die Gesamtintensität des in irgend einer beliebigen Richtung seitlich abgebeugten Lichtes abhängig ist von der Anzahl der Teilchen, also vom beleuchteten Volumen oder, was dasselbe ist, von der horizontalen Länge, der vertikalen Höhe und der horizontalen Tiefe des untersuchten Volumens. Die Länge und die Höhe sind für einen am selben Orte verweilenden Beobachter überall gleich, nicht aber die Tiefe. Diese ist natürlich am grössten in der Mitte des Zylinders und nimmt nach den Rändern hin ab; in gleichem Masse wird auch die Intensität nach den Rändern des Strahlenbündels hin geringer. Aus diesem Grunde war es geboten, stets darauf zu achten, dass die Achse des Strahlenganges wirklich durch den Mittelpunkt der Linsen ging, weil sonst eine fehlerhafte Intensitätsverteilung des parallelen Strahlenbündels auftrat.

Abblendung. Eine der wichtigsten Vorbedingungen jeglicher Photometrie ist das sorgsame Fernhalten allen Nebenlichtes. Gerade diese Bedingung scheint von W. Spring und von Lobry de Bruyn vollkommen ausser acht gelassen worden zu sein. Die Abblendung des störenden Nebenlichtes geschah bei den vorliegenden Versuchen in folgender Weise: Ein ca. 1 m hoher, 50 cm breiter und tiefer Holzkasten R (Fig. 1), welcher an einer der langen Seiten offen war, war inwendig vollständig mit mattem, schwarzem Papier ausgekleidet. Zu beiden Seiten befanden sich Öffnungen (zum Ein- und Austritt des Lichtes), desgleichen oben eine Öffnung. In der Mitte des Kastens war ein Tisch an einem Stative auf- und abbeweglich aufgestellt. Er diente zur Aufstellung der Untersuchungsgefässe. Die kleine Öffnung k im Kasten R und die Blenden b_1 und b_2 ermöglichten eine völlige Abblendung des von der Bogenlampe ausgehenden Nebenlichtes, so dass in das Untersuchungsgefäss A nur das Licht des parallelen Strahlenbündels gelangte.

Wenn nun trotz dieser sorgfältigen Abblendung noch Nebenlicht auf die Platte gelangte, so beruhte das auf folgender Ursache. Der weisse Niederschlag am Boden des Gefässes A strahlt seinerseits wieder Nebenlicht aus, da er von dem nach allen Seiten abgebeugten Lichte beleuchtet wird. Dieser Umstand machte noch die Blenden d_1 und d_2 notwendig. Ausserdem war noch das Nicol mit dem Objektive durch ein schwarzes Tuch lichtdicht verbunden.

Die Entwicklung. Wie schon oben erwähnt, ist das Entwickeln unter vergleichbaren Bedingungen fast unmöglich. Der Einfluss der Temperatur auf die Entwicklungsdauer ist sehr gross. Von der Entwicklungsdauer hängt andererseits die Schwärzung der Platte ab. Diese Grösse hängt ausserdem noch in hohem Masse von der Zusammensetzung des Entwicklers und der angewandten Plattensorte ab. Es ist äusserst schwierig, zwei Platten so gleichmässig zu entwickeln, dass die Schwärzungen untereinander vergleichbar wären.

Um nun trotzdem unter möglichst konstanten reproduzierbaren Bedingungen zu arbeiten, wurde folgender Weg eingeschlagen. Die Entwicklung und auch das Fixieren geschahen in einem Thermostaten, der auf 17—18° gehalten wurde. Die Konzentration des Entwicklers war stets dieselbe. Es wurde mit Glycin-Natronlaugeentwickler gearbeitet und mit saurem Fixierbad. Das Entwickeln, Fixieren und Wässern geschah nach der Zeit.

Kassette und Objektiv. Um den Fehler, der aus der Verschiedenheit in der Entwicklung zweier Platten entsteht, gänzlich zu vermeiden, wurden die zu vergleichenden Beugungsphänomene auf eine und dieselbe Platte aufgenommen. Hierzu diente eine besonders konstruierte Kassette, mit Hilfe deren es möglich war, 36 getrennte Aufnahmen auf eine und dieselbe 18×24 Platte zu machen, und zwar in je 6 vertikalen und 6 horizontalen Reihen. Die Grösse eines jeden Bildes betrug 4 qcm. Das Bild wurde stets so aufgenommen, dass nur die Zentralstrahlen des Objektives auf die Platte einwirken konnten. Es war daher möglich, mit einem wenig korrigierten, dafür aber äusserst lichtstarken Objektiv zu arbeiten, nämlich einem Voigtländer Objektiv 1 : 2, 3.

Platten. Es wurde fast ausschliesslich die orthochromatisch-lichthoffreie Hauffplatte angewandt. Da dieselbe eine schwache Rotempfindlichkeit zeigt, wurde das rote Dunkelkammerlicht vermieden und stets bei absoluter Dunkelheit gearbeitet. Es gelang auf diesem Wege, meist schleierfreie Platten zu erhalten (was übrigens durchaus nicht Erfordernis ist, wie später ersichtlich). Die günstigste Zusammensetzung des Entwicklers und die geeignetste Entwicklungszeit wurden durch besondere Versuche ermittelt, indem die Normalkurve (siehe später) der Platte aufgenommen wurde. Letztere gibt uns die Abhängigkeit der Schwärzung von der Belichtungsdauer wieder. Aus dem Verlauf der Kurve erkennt man das Normalgebiet der Platte, das heisst dasjenige Gebiet, wo die Schwarzschildsche Formel gilt. Der mehr oder minder steile Verlauf der Kurve ist durch die Zusammensetzung des Entwicklers bedingt.

Für photometrische Zwecke am günstigsten ist es, wenn die Kurve unter 45° zur Abszisse geneigt verläuft.

Messung der Schwärzung. Die auf der Platte erzeugten Schwärzungen wurden mit dem Martensschen Schwärzungsmesser gemessen. Da nun auf der Platte das Bild des Tyndallphänomens in natürlicher Grösse entsteht, so sind die einzelnen geschwärzten Stellen bei einer Länge von 2 cm nur 4—6 mm breit, das Feld aber im Schwärzungsmesser ist viel grösser. Es würde daher auch durch die ungeschwärzten Stellen der Platte Licht durchtreten können. Die Werte würden fehlerhaft und verschwommen werden. Eine passend auf die Platte angelegte Blende beseitigte diese Fehlerquelle. Die Blende bestand aus einer mit mattem Lack geschwärzten länglichen Glasplatte, auf der in der Mitte eine genau 2 mm breite durchsichtige Rinne eingekratzt war. Dadurch, dass die Blende nur einen 2 mm breiten Lichtstreifen passieren liess, wurden die oben besprochenen minder hellen Ränder des Strahlenbündels auch noch herausgeblendet; zur Messung gelangte nur der fast homogene Kern.

Untersuchungsgefässe. Wie schon erwähnt, sind die Versuche in Nachahmung von W. Spring und Lobry de Bruyn im Erlenmeyerkolben gemacht worden. Nun ist schon bei der Beobachtung mit blossem Auge die Rundung der Gefässwände störend, für photographische Zwecke aber ist ein absolut planes Gefäss durchaus erforderlich, da sonst Spiegelungen auftreten, die eine eindeutige Aufnahme vollkommen ausschliessen. Ausserdem zerstreut eine runde Gefässwand nicht unerheblich die austretenden Strahlen, so dass hier viel weniger Strahlen in das Auge gelangen, als es unter sonst gleichen Bedingungen bei einem planen Gefässe geschehen würde. Es wird daher ein Beugungsphänomen von derselben Lichtstärke in einem Gefäss mit runden Wänden schwächer erscheinen als in einem Gefäss mit planen Wänden. Diese Schwächung wird im allgemeinen umso grösser sein, je kleiner der Krümmungsradius der Wandrundung ist. In den vorliegenden Untersuchungen wurden Würfel mit planen Wänden von 6 cm Kantenlänge benutzt.

Der Verschluss geschah durch eine dick mit Zinnfolie umwickelte Kautschukplatte, indem der Würfel in ein Gestell gesetzt, die Kautschukplatte oben aufgelegt und durch eine fest darauf geschraubte Messingplatte luftdicht auf den Würfel gepresst wurde. Die Würfel waren nicht aus Jenaer Geräteglas hergestellt[1]), die Wände wurden daher auf die Dauer von den Flüssigkeiten angegriffen, ein Rauhwerden derselben war unvermeidlich. Die Folge davon war, dass der im Gefäss

[1]) Solche Gefässe mit planen Wänden sind aus Jenaer Geräteglas nicht erhältlich.

erzeugte Niederschlag die Wände verschmutzte und undurchsichtig machte. Eine andere Ursache einer solchen Verschmutzung der Gefässwände wurde schon bei den Vorversuchen erwähnt, nämlich der Einfluss der Zusammensetzung der Lösung. In den meisten Fällen ist eine photographische Aufnahme des Tyndallphänomens durch eine verschmutzte Wand vollständig unmöglich. Aber auch bei sorgfältigster Beobachtung aller Vorsichtsmassregeln war es nicht leicht, eine Lösung in photographierbarem Zustande zu erhalten, so dass infolgedessen nur wenige der insgesamt hergestellten Lösungen zur Aufnahme gelangten.

Die Einstellung. Die Einstellung der photographischen Camera war bei allen Aufnahmen die gleiche. Es wurde dabei besonders darauf acht gegeben, dass die Ebene des Objektivs zu der vordern Gefässwand parallel stand. Diese Stellung wurde durch vier Lote markiert, die so aufgehängt waren, dass zwei von ihnen auf bestimmte Punkte des Gestells vom Untersuchungsgefäss hinwiesen, während die beiden andern über bestimmten Marken der Camera aufgehängt waren. Sollte nun eine Aufnahme ausgeführt werden, so wurde die zu untersuchende Lösung im Gestell vorsichtig mit der Hand auf den im schwarzen Kasten *R* befindlichen Tisch gebracht. Hierbei war ein wenn auch geringes Durchschütteln der Lösung nicht zu vermeiden. Es wurde daher versucht, die Lösungen auf mechanischem Wege mittels eines Flaschenzugs auf den Untersuchungstisch zu bringen. Aber da sich dieses Verfahren auch nicht als einwandfrei herausstellte, so wurde späterhin davon wieder Abstand genommen.

Am günstigsten erwies es sich, die Lösungen nach ihrem Hineinbringen in den Apparat einige Zeit stehen zu lassen; meistens genügten zwölf Stunden. Ob diese Zeit wirklich ausreichte, konnte man leicht erkennen, da sich bei nicht völlig in Ruhe befindlichen Flüssigkeiten stets eine geringe Bewegung kleinster Teilchen im Strahlenbündel bemerkbar machte. Nur nachdem diese Bewegung weitgehend zur Ruhe gekommen war, wurden Aufnahmen ausgeführt.

Die Belichtung. Uns kam es darauf an, die Lichtstärke der Tyndallphänomene zweier Lösungen zu vergleichen. Prinzipiell wäre daher nur eine Aufnahme jeder Lösung mit untereinander verschiedenen Belichtungsdauern, aber so, dass auf beiden Platten die gleiche Schwärzung entsteht, völlig ausreichend. Praktisch ist aber ein Vergleich auf Grund nur einer Aufnahme von jeder Lösung gänzlich unmöglich, da die einzelnen Werte mit viel zu grossen Fehlern behaftet sind. Es wurde das Verfahren daher abgeändert, wobei es dann einen für unsere Zwecke genügenden Vergleich gestattete.

Aus der Schwarzschildschen Formel ist zu ersehen, dass die Schwärzung eine Funktion der Intensität i der Lichtquelle ist. Nun wird die Normalkurve der Platte bei konstanter Lichtintensität und bekannter Belichtungsdauer aufgenommen. Hieraus folgt ohne weiteres, dass man umgekehrt aus dem verschiedenen Verlauf der Normalkurven bei bekannter Belichtungsdauer t und aus der durch Messung ermittelten Schwärzung S die unbekannten Lichtintensitäten i_1 und i_2 vergleichen kann.

Wenn: $$S_1 = S_2,$$

so ist: $$f(i_1 t_1^p) = f(i_2 t_2^p)$$

$$i_1 t_1^p = i_2 t_2^p$$

$$\lg i_1 + p \lg t_1 = \lg i_2 + p \lg t_2$$

$$\lg i_1 - \lg i_2 = p \lg t_2 - p \lg t_1.$$

Die Messung sehr starker oder sehr schwacher Schwärzungen ist praktisch nicht ganz bequem und sicher, ausserdem gilt in diesen Bereichen die Schwarzschildsche Formel nur annähernd. Es wurde deshalb durch Probeplatten ein Intervall der Belichtungsdauer empirisch festgestellt, indem die Schwärzungen gut messbar waren.

Wie schon oben erwähnt, waren wir imstande, auf einer 18×24 Platte 36 Aufnahmen zu machen, und zwar in sechs horizontalen Reihen zu je sechs Aufnahmen. Da es uns immer auf den Vergleich zweier Lichtstärken ankam, so entfielen auf jede Lösung 18 Aufnahmen, also drei horizontale Reihen. Die drei vertikal untereinander stehenden Werte hatten untereinander die gleiche Belichtungsdauer. Die Belichtungsdauer jeder einzelnen horizontalen Reihe stieg in einer geometrischen Progression an. Bei der Belichtung der zwei ersten Reihen wurde das Nicol so gestellt, dass es alles Licht passieren liess. (Der Kürze halber wollen wir diese Stellung mit „Parallelstellung“ bezeichnen.) Es waren somit die beiden Reihen einander vollkommen gleich. Bei der Aufnahme der dritten Reihe wurde das Nicol um 90^0 gedreht. Es liess dann ein Minimum an Licht passieren. (Wir wollen diese Stellung als „gekreuzt“ bezeichnen.) Etwas Licht passierte jedoch fast stets.

Die Anwendung des Nicols soll an dieser Stelle eine Erklärung finden. Nach der Rayleighschen Theorie ist das seitlich abgebeugte Licht vollständig polarisiert. Es wird daher vom Nicol in einer Stellung vollkommen durchgelassen, in einer um 90^0 dazu gedrehten völlig ausgelöscht. Nun ist aber schon gesagt worden, dass bei den vorliegenden Versuchen auch bei gekreuzter Stellung des Nicols immer etwas Licht passierte. Es erwies sich also, dass nicht alles Licht polarisiert war, und dieses letztere konnte nur irgendwelches Nebenlicht sein. Nun ist

es leicht, einzusehen, dass die Gefässwände, wenn sie nicht absolut sauber sind, auch leuchtend erscheinen werden, und zwar gerade dort, wo das scharfe Strahlenbündel in die Lösung fällt, am stärksten. Solche und ähnliche Erscheinungen sind dazu geeignet, Nebenlicht in das Nicol gelangen zu lassen. Besonders aber verursachten grössere in der Flüssigkeit suspendierte Partikelchen oder Luftbläschen, die das Licht nicht mehr beugen, sondern reflektieren, grosse Störungen. Es ist also sicher, dass das Licht, das ohne Nicol oder bei parallelem Nicol in den photographischen Apparat gelangt, nicht allein von dem Beugungsphänomen herrührt. Es wäre daher durchaus verkehrt, diese gesamte Lichtmenge zur Messung zu bringen, vielmehr darf der Kurve nur das polarisierte Licht zugrunde gelegt werden. Ein Teil des an grössern Teilchen reflektierten Lichtes wird natürlich auch polarisiert sein, doch kann dieser Fehler nur gering sein, da das gesamte Nebenlicht im Vergleiche zum Beugungslicht nicht gross ist. Es wurden daher die Schwärzungen der oben erwähnten drei Reihen so verwandt, dass aus den zwei ersten Reihen, auf die das Gesamtlicht eingewirkt hatte, das Mittel gebildet wurde (um genauere Werte zu erhalten) und davon die Werte der dritten Reihe, die den unpolarisierten Teil darstellen, abgezogen wurden. Man erhält also:

Gesamtlicht — unpolarisierter Anteil = polarisierter Anteil.

Die Belichtungsdauer wurde in Sekunden gezählt, die von einem Metronom angegeben wurden. Die so erhaltenen Werte für die Schwärzungen und die Zeiten wurden in ein Diagramm eingetragen (Abszisse $-\lg t^{\nu}$, Ordinate-Schwärzung). Der verschiedene Verlauf der Kurven gibt dann unmittelbar die Beziehung der Lichtintensitäten zueinander an.

Fehlerquellen. Zum Schlusse sei nochmals kurz auf die hauptsächlichsten Fehlerquellen dieser Apparatur hingewiesen. Vor allem sind es die Intensitätsschwankungen der Lichtquelle; sodann die bei der Entwicklung und bei der Messung der Schwärzung auftretenden Ungenauigkeiten; dann die Schwierigkeiten, die beim Zentrieren des Strahlenbündels auftreten; verschmutzte Wände, Ungenauigkeit des Metronoms (ca. 2—3%) usw. Die Abblendung erwies sich als genügend, was daraus hervorging, dass bei mehrern Aufnahmen die Schwärzung auf der Platte den Schleierwert derselben nicht überstieg.

Es wird nicht wundernehmen, dass eine mit so vielen Fehlerquellen behaftete Methode der experimentellen Ausführung grosse Schwierigkeiten entgegensetzt, so dass denn auch faktisch nur wenige Versuche als gelungen bezeichnet werden können.

Ausdrücklich sei aber darauf hingewiesen, dass es nicht der Zweck dieser Messmethode war, völlig quantitative Resultate zu liefern. Sie sollte vielmehr nur orientierend über quantitative Verhältnisse uns ein objektives Kriterium für die Erscheinungen geben. Sie hat sich von diesem Gesichtspunkte aus auch als vollständig zufriedenstellend bewährt, wie aus dem Folgenden ersichtlich ist.

Untersuchung des Tyndallphänomens mit Hilfe der photographisch-photometrischen Methode.

Nachdem die im vorigen Abschnitte beschriebene Methode ausgearbeitet und an Leerversuchen durchdiskutiert war, schritten wir zur Ausführung der eigentlichen Messungen. Zu diesem Zwecke wurden in acht würfelförmigen Glasgefässen von oben beschriebener Gestalt voluminöse Niederschläge erzeugt, die Gefässe gleich darauf stark durchgeschüttelt und bis zum völligen Absetzen stehen gelassen. Die Niederschläge wurden durch Zusammengiessen zweier Flüssigkeiten hergestellt, wobei die übliche massanalytische Genauigkeit strengstens eingehalten wurde. Zur Anwendung gelangten: eine $^2/_1$-äquiv.-norm. (bezogen auf Cl') salzsaure $ZnCl_2$-Lösung, eine $^2/_1$-äquiv.-norm. neutrale $ZnSO_4$-Lösung und $^2/_1$-norm. $NaOH$. Ferner noch $^1/_{46}$-mol.-norm. $Ca(OH)_2$-Lösung und $^1/_{46}$-mol.-norm. kolloide SiO_2-Lösung.

Das Vermischen der Lösungen wurde auf die verschiedenste Art ausprobiert: „auf Schuss“, „auf Schuss“ unter gleichzeitiger Rührung, tropfenweise, Schichtenbildung usw. Am geeignetsten schien es, erst die Lauge mit Wasser verdünnt in das Gefäss zu geben, dann mit der Pipette vorsichtig die Salzlösung darüber zu schichten, sofort (vor der Durchmischung) das Gefäss zu verschliessen, um dann erst gründlich durchzuschütteln. Auf diese Weise gelang es, den Niederschlag in innige Berührung mit der über der Lösung befindlichen Luft zu bringen. Die Gefässe wurden vorher mit Chromsäurelösung entfettet und mit destilliertem Wasser ausgespült. Die Gesamtmenge der Flüssigkeit betrug immer 150 ccm. Solche Versuche wurden in grosser Zahl ausgeführt. Das Resultat war bei allen das gleiche:

Die Lösungen waren alle ohne Ausnahme **nicht optisch leer** und zeigten meist ein unter sich ziemlich gleichstarkes Tyndallphänomen, obschon es einige Ausnahmen gab, die wirklich recht gut waren.

Da nun keine der Lösungen optisch leer war, so wurde zunächst von einer photographischen Aufnahme abgesehen, da ja schon die gute Abblendung und die planen Gefässwände die Beugung deutlich in Er-

scheinung treten liessen. Beim Vergleich (mit dem Auge) einer von den besten dieser Lösungen mit einer solchen aus den Vorversuchen wurde es besonders anschaulich, von wie grosser Bedeutung die Rundung der Gefässwände war; die Lösung im Erlenmeyerkolben erschien bedeutend klarer.

Man könnte hier einwenden, dass die Glaswürfel nicht aus Jenaer Geräteglas hergestellt waren und daher recht stark von dem ätzenden Niederschlage und der Flüssigkeit angegriffen wurden. Dagegen spricht aber der Umstand, dass eine Lösung, die ein Jahr lang in einem solchen Würfel aufbewahrt gewesen war, wobei der Würfel überdies noch vordem nicht gebraucht worden war, nicht nur keine Verstärkung des Phänomens zeigte, sondern sogar eine der besten Lösungen war. Ausserdem wird es noch aus dem Folgenden ersichtlich sein, dass dieser Umstand nicht von allzu grosser Bedeutung ist. Spring selbst und die andern Autoren scheinen übrigens garnicht mit Jenaer, sondern mit gewöhnlichem Glase gearbeitet zu haben.

Es wurden noch Versuche mit andern Fällungsmitteln angestellt, so $AgCl$ oder $Cu(OH)_2$, wobei dann die Zinnfolie des Gefässdeckels durch eine dicke Paraffinschicht ersetzt wurde. Das Resultat war aber noch weniger befriedigend.

Wir fragten uns nach dem Grunde des Fehlschlagens unserer Versuche und gelangten bei näherer Überlegung zu dem Schlusse, dass man auf diesem Wege wohl kaum zu einer optisch leeren Flüssigkeit gelangen könne.

Nach einem von Stokes aufgestellten Gesetze berechnet sich die Absetzungsgeschwindigkeit v eines in Lösung suspendierten Teilchens nach der Formel:

$$v = {}^2/_9\, g\,(s - s')\frac{r^2}{\eta},$$

wo r der Radius des kugelförmig gedachten Teilchens, s sein spezifisches Gewicht, s' das spezifische Gewicht und η die innere Reibung des Lösungsmittels sind. Nun spielt aber offenbar die Absetzgeschwindigkeit bei Anwendung der Springschen Methode eine sehr grosse Rolle, denn es ist ohne weiteres klar, dass die Untersuchung einer Lösung nur dann einen Sinn hat, wenn sich der in ihr erzeugte Niederschlag vollkommen abgesetzt hat. Die oben zitierte Formel zeigt, dass die Absetzgeschwindigkeit von der Differenz $(s - s')$, vom Quadrate der Teilchengrösse und von der Viskosität abhängig ist. Es ist daher sehr wohl denkbar, dass v von einer bestimmten Teilchengrösse ab praktisch gleich Null wird. Das gleiche kann eintreten, wenn $(s - s')$ klein wird, be-

sonders da in solchen Fällen η wohl meist recht gross sein wird. Ausserdem ist zu berücksichtigen, dass Konvektionsströmungen nur sehr schwer völlig zu vermeiden sind.

Wir gehen nun zu dem Versuche mit der Rohrzuckerlösung über, in der die früher genannten Forscher starke Beugungserscheinungen beobachtet haben. Erzeugte man (in dem Glaswürfel) nach dem Vorgang von Lobry de Bruyn in einer 22%igen Rohrzuckerlösung einen $Zn(OH)_2$-Niederschlag, so zeigte es sich, dass der Niederschlag anfangs in grossen Massen auf der Flüssigkeit schwamm und sich erst nach mehrern Tagen absetzte. Bei der Belichtung erschien das Strahlenbündel nicht homogen, sondern „scheckig", und man konnte mit der Lupe deutlich die einzelnen diskreten Teilchen erkennen. Diese Erscheinung war noch nach Verlauf von mehr als einem Monat unverändert wahrzunehmen.

Wir haben hier also einen solchen Fall vor uns, wo die Absetzgeschwindigkeit v sehr klein ist, und sehen, dass selbst verhältnismässig grosse Teilchen in der Lösung suspendiert bleiben können, wenn nur die Differenz $(s - s')$ klein genug ist. Allerdings hat eine 22%ige Rohrzuckerlösung ein ziemlich beträchtliches spezifisches Gewicht. Aber auch in verdünnten Lösungen können die in Suspension bleibenden Teilchen unter Umständen noch von ganz beträchtlicher Grösse sein. Zu diesem Schlusse führt eine Beobachtung, die schon bei den Vorversuchen gemacht wurde. Es wurde dort erwähnt, dass alle Lösungen, die mit $Fe(OH)_3$ gereinigt worden waren, einen Tyndallkegel von schmutziggrüner Farbe zeigten. Es waren dies 1·7%ige Lösungen von *NaCl*. Hätte man es hier mit einem reinen Beugungsphänomen zu tun, so müsste der Lichtkegel von bläulicher Farbe sein. Ein reines Beugungsphänomen kann aber, wie eingangs schon ausführlich dargelegt wurde, nur dann auftreten, wenn die beugenden Teilchen klein sind im Vergleich zur Wellenlänge des Lichtes. Im vorliegenden Falle haben wir es nun nicht mit einem reinen Beugungsphänomen zu tun, da das abgebeugte Licht eine grünliche Farbe hat. Wir müssen daraus schliessen, dass die suspendierten Teilchen, wenigstens zum Teil, von der Grössenordnung der Wellenlänge des sichtbaren Spektrums sind. Die grünliche Färbung des Tyndallkegels ist dann leicht erklärt: der rote Anteil des auffallenden Lichts wird von den suspendierten Niederschlagsteilchen durchgelassen; es bleibt die Komplementärfarbe Schmutziggrün, übrig.

Wenn nun schon in so verdünnten Lösungen, wie in einer 1·7%igen Lösung von *NaCl*, sich Teilchen von beträchtlicher Grösse nicht mehr absetzen, so ist es klar, dass selbst in homogenen und reinen Flüssig-

keiten die suspendierten Teilchen im Vergleich zu den Molekülen noch sehr gross sein werden. Es wird daher schon aus diesem Grunde wohl kaum möglich sein, ein Beugungsphänomen zu erhalten, das wirklich nur von den Molekülen herrührt.

Aus diesen Betrachtungen geht deutlich hervor, dass es nicht statthaft sei, die Moleküle als beugende Teilchen anzusehen, wie es Spring und Lobry de Bruyn taten. Auch ist es jetzt verständlich, dass die genannten Forscher mit zunehmender Konzentration der Lösungen ein Stärkerwerden des Tyndallphänomens beobachtet haben, während, wie eingangs schon erwähnt, theoretisch eher ein Schwächerwerden bis zum völligen Verschwinden zu erwarten ist.

Wenn in dem eben Gesagten die Ursache der Trübungen in den suspendierten Niederschlagsteilchen gesucht wird, so soll damit keineswegs behauptet werden, dass die Lösungen beim völligen Absetzen des Niederschlages wirklich optisch leer würden. Einmal bleibt die Möglichkeit immer bestehen (und sie ist sogar recht gross), dass die Reinigung der Flüssigkeit keine vollständige ist, ja wir können nicht einmal sagen, ob wirklich überhaupt eine merkliche Reinigung stattfindet; denn unser destilliertes Wasser, aus dem alle Lösungen bereitet sind, zeigt fast keinen Unterschied mit den besten nach W. Spring gereinigten Lösungen. Dann ist auch die alte Frage, die sich schon Spring gestellt hatte, ob nämlich die Beugung eine den homogenen Flüssigkeiten eigentümliche Erscheinung sei, noch immer nicht als gelöst zu betrachten.

Quantitative Wiederholung einiger Versuche von W. Spring.

W. Spring gibt in seiner letzten Abhandlung[1]) eine Tabelle an von verschiedenen Lösungen, die das Tyndallphänomen garnicht oder verschieden stark zeigen. Obgleich wir nun nachgewiesen haben, dass optisch leere Lösungen bisher überhaupt noch nicht hergestellt worden sind, so war es doch möglich oder sogar sehr wahrscheinlich, dass auch wir einen quantitativen Unterschied zwischen den Tyndallphänomenen der einzelnen Lösungen finden würden. Um uns darüber zu orientieren, und um zu erfahren, ob diese etwaigen Unterschiede zu Schlüssen in chemischer Hinsicht genügende Unterlage böten, haben wir einige diesbezügliche Versuche angestellt.

Die oben ausführlich besprochene Methode ist eine Vergleichsmethode. Zum Zwecke eines quantitativen Vergleiches kam es daher vor allem darauf an, eine Lösung zu wählen, mit der alle übrigen Lösungen verglichen werden sollten. Zu dieser „Vergleichslösung“ wurde eine von

[1]) Loc. cit.

den besten Lösungen gemacht, nämlich eine wässerige Lösung von Na_2SO_4, die durch Zusammengiessen von 40 ccm einer 0·38-äquiv.-norm. $ZnSO_4$-Lösung und $NaOH$ in genau äquivalenten Mengen hergestellt war. Derartige Lösungen gaben die schwächsten gut reproduzierbaren Beugungsphänomene. Tabelle 1 und Kurve 1 geben die Lichtstärken zweier Parallelversuche wieder.

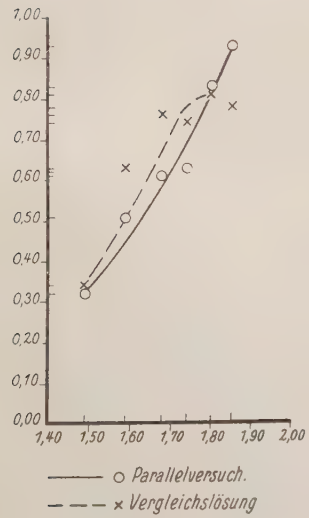
Dass derartige Lösungen sich mit der Zeit nicht merklich ändern, geht aus Tabelle 2 und Kurve 2 hervor, die die Lichtstärke einer $NaCl$-

Tabelle 1.

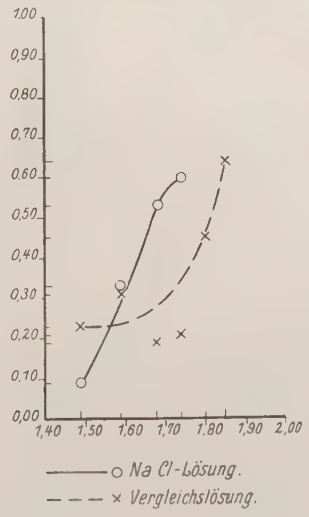
Vergleichslösung		Parallelversuch	
Zeit in sec.	Schwärzung	Zeit in sec.	Schwärzung
60	0·344	60	0·315
80	0·625	80	0·509
100	0·760	100	0·614
120	0·736	120	0·630
140	0·809	140	0·832
160	0·776	160	0·931

Tabelle 2.

$NaCl$-Lösung (1 Jahr gestanden)		Vergleichslösung	
Zeit in sec.	Schwärzung	Zeit in sec.	Schwärzung
60	0·093	60	0·226
80	0·328	80	0·305
100	0·534	100	0·190
120	0·603	120	0·212
—	—	140	0·451
—	—	160	0·642



Kurve 1.



Kurve 2.

und einer Na_2SO_4-Lösung vergleichen, von denen die $NaCl$-Lösung ein Jahr gestanden hatte, während die Na_2SO_4-Lösung nur einige Wochen zum Absetzen Zeit gehabt hatte. Die Verschiedenheit der Anionen dieser Salze ist ohne Einfluss.

Mit der Lichtstärke des Tyndallphänomens in dieser Vergleichslösung wurden die Lichtstärken der Beugungsphänomene in den andern Lösungen in beschriebener Weise verglichen. W. Spring benutzt, um die Lichtstärke der einzelnen Phänomene zu charakterisieren, die Ausdrücke: vide, vide à peu près, presque vide, s'illuminent très peu und très fort.

Bemerkenswert ist, dass alle von Spring als „vide" bezeichneten Lösungen gefärbt waren. Auf diesen Umstand wird noch späterhin genauer eingegangen werden. Eine Untersuchung an gefärbten Lösungen ist ohne Berücksichtigung der Farbe nicht statthaft. Auch der Grad „vide à peu près" wurde aus praktischen Gründen nicht berücksichtigt. Es wurden nachgeprüft die Grade: „presque vide, d'illuminent très peu und s'illuminent très fort. Aus diesen 3 Abstufungen müsste man genügende Schlüsse ziehen können. Tabelle 3 bis 6 und Kurve 3 bis 6 geben die Resultate unserer Beobachtungen wieder.

Tabelle 3.

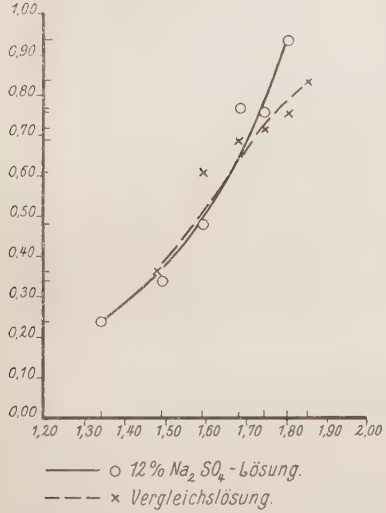
12 % Na_2SO_4-Lösung		Vergleichslösung	
Zeit in sec.	Schwärzung	Zeit in sec.	Schwärzung
40	0·240	60	0·366
60	0·344	80	0·608
80	0·484	100	0·694
100	0·771	120	0·724
120	0·764	140	0·761
140	0·941	160	0·844

Tabelle 4.

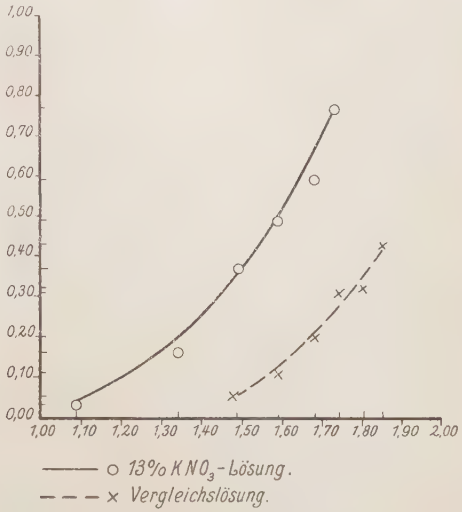
13 % KNO_3-Lösung		Vergleichslösung	
Zeit in sec.	Schwärzung	Zeit in sec.	Schwärzung
20	0·032	60	0·051
40	0·158	80	0·105
60	0·378	100	0·197
80	0·493	120	0·310
100	0·594	140	0·319
120	0·766	160	0·428

Tabelle 5.

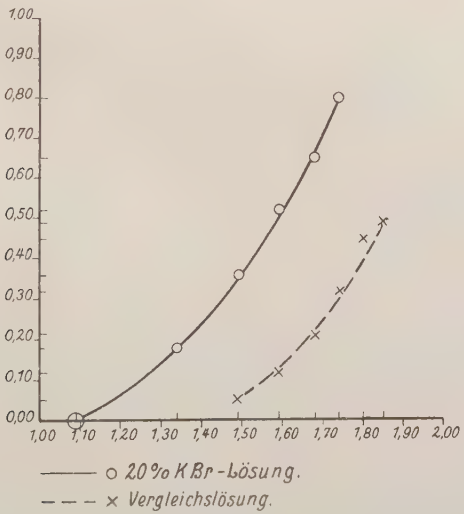
20 % *KBr*-Lösung		Vergleichslösung	
Zeit in sec.	Schwärzung	Zeit in sec.	Schwärzung
20	0·000	60	0·047
40	0·176	80	0·122
60	0·357	100	0·214
80	0·518	120	0·315
100	0·648	140	0·445
120	0·798	160	0·493



Kurve 3.



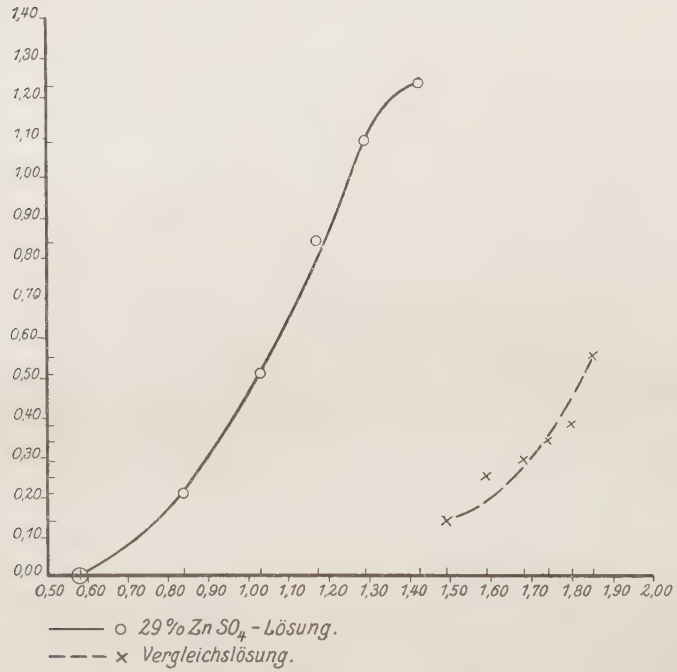
Kurve 4.



Kurve 5.

Tabelle 6.

29 % $ZnSO_4$-Lösung		Vergleichslösung	
Zeit in sec.	Schwärzung	Zeit in sec.	Schwärzung
5	0·000	60	0·144
10	0·208	80	0·250
17	0·508	100	0·278
25	0·835	120	0·342
35	1·086	140	0·381
50	1·233	160	0·552



Kurve 6.

Die Berechnung von S geschah unter Zugrundlegung der Formel:

$$S = \lg \frac{J_1}{J_2} = 2 \lg \operatorname{tg} \varphi + 2 \lg \operatorname{ctg} \psi,$$

wo J_1 und J_2 die Intensität des auffallenden und austretenden Lichtes sind, $2 \lg \operatorname{tg} \varphi$ eine Apparatenkonstante (sie betrug in diesem Falle 40° 7′) und ψ- der am Martens Schwärzungsmesser abgelesene Winkel in Graden ist. Für p wurde für die Hauffplatte durch Messung die Zahl 0·84 festgestellt.

Tabelle 1 und 2 und die dazu gehörigen Kurven 1 und 2 sind oben schon besprochen worden; zu erwähnen ist noch der durchaus unregel-

mässige Verlauf der Kurven. Er findet seine Erklärung in der Tatsache, dass bei diesen Versuchen wohl die Stromstärken, nicht aber die Spannung der Bogenlampe konstant gehalten wurde. Man erkennt deutlich den grossen Einfluss von Spannungsschwankungen. Trotz dieser Unregelmässigkeiten aber ist der allgemeine Verlauf der Kurven doch deutlich zu erkennen und ihre Anführung an dieser Stelle somit berechtigt.

Tabelle 7 gibt einen Vergleich der Beobachtungen von Spring mit den unserigen wieder.

Tabelle 7.

Nr.		Spring	$\frac{i_1}{i_2}$
3	12 % Na_2SO_4	presque vide	ca. 1
4	13 % KNO_3	très peu	„ 1·88
5	20 % KBr	très fort	„ 1·95
6	29 % $ZnSO_4$	presque vide	„ 5·75

Um die angenäherten Werte für $\frac{i_1}{i_2}$ trotz des nicht parallelen Verlaufes der Kurven zu finden, wurde folgendermassen verfahren: es wurden die Punkte der Kurve aufgesucht, zwischen denen der Verlauf annähernd geradlinig war. Dann wurde $\frac{i_1}{i_2}$ aus der Differenz der beiden untern und aus der Differenz der beiden obern Punkte ermittelt. Das arithmetische Mittel dieser beiden Werte ist in Tabelle 7 verwandt worden. Diese Tabelle zeigt deutlich, wie wenig zuverlässig die von W. Spring beobachteten Stärkegrade der Trübung sind. Während Versuch 3 und 6 gleich oder annähernd gleich sein sollten, finden wir hier gerade die stärkste Diskrepanz der $\frac{i_1}{i_2}$-Werte. Anderseits sollten Versuch 4 und 5 ein durchaus verschieden starkes Beugungsphänomen zeigen, während wir hier wieder ziemliche Gleichheit der Lichtintensitäten konstatieren können. Von Interesse ist noch die Überlagerung der Kurven bei Versuch 3. Es bedeutet dieses, dass eine 12 %ige Na_2SO_4-Lösung ein ebenso starkes Tyndallphänomen zeigt, wie die Vergleichslösung. Nun ist aber die Vergleichslösung nichts anderes, als eine 0·7 %ige Lösung von Na_2SO_4, da sie durch Zusammengiessen von $ZnSO_4$-Lösung mit $NaOH$ entstanden ist. Wir sehen also, dass selbst in so bedeutenden Konzentrationsintervallen wie von 0·7—12 % keine merkliche Änderung in der Lichtstärke des Beugungsphänomens auftritt.

Und so gelangt man denn zu dem Schlusse, dass nach der von W. Spring angegebenen Methode optisch leere Flüssigkeiten nicht zu erhalten sind, und dass die quantitativen Resultate

dieser Methode zu wenig definiert sind, um ihre Anwendung in Form einer Differentialmethode als geeignet erscheinen zu lassen.

Versuche über den Einfluss der Wellenlänge des Lichtes auf das Tyndallphänomen.

Wie schon bemerkt, hat W. Spring auch farbige Lösungen untersucht, ohne auf die Farbe Rücksicht zu nehmen. Nun ist aber, wie das aus der eingangs angeführten Rayleighschen Formel hervorgeht, die Intensität des abgebeugten Lichtes umgekehrt proportional der vierten Potenz der Wellenlänge, also in enormem Masse abhängig von der Farbe der Lösung. Tatsächlich liess sich diese Erscheinung auch beobachten: So zeigt eine 1 %ige Lösung von K_2CrO_4 fast gar kein Beugungsphänomen. Es schien uns daher von Interesse, diese Abhängigkeit von der Wellenlänge quantitativ zu verfolgen. Dieses konnte auf folgendem Wege geschehen. Ein und dasselbe Beugungsphänomen wird durch verschiedenfarbiges Licht hervorgerufen. Es müsste dann mit abnehmender Wellenlänge ein beständiges Stärkerwerden des Phänomens sich ergeben. Der experimentellen Ausführung dieses Gedankens stellten sich 2 Schwierigkeiten entgegen. Einmal war es nicht leicht, Licht von genügender Spektralreinheit zu erhalten, und sodann musste auch der Spektralempfindlichkeit der Platte Rechnung getragen werden.

Zur Erzeugung verschiedenfarbigen Lichtes wurden Lichtfilter angewandt. Es waren dieses farbige Gläser[1]) von 1 mm Dicke, die nur Licht von ganz bestimmter Wellenlänge hindurchliessen und einen ziemlich kleinen Spektralbezirk abgrenzten.

Tabelle 8 gibt die Durchlässigkeit der benutzten Filter für die verschiedene Wellenlänge wieder.

Tabelle 8.

Durchlässigkeitskoeffizienten D der Lichtfilter.

Filter	Wellenlänge in $\mu\mu$											
	644	578	546	509	480	436	405	384	361	340	332	309
rot	0·94	0·05	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
gelb	0·99	0·99	0·99	0·95	0·31	0·09	0·04	0·02	0·02	0·008	0·002	—
grün	0·15	0·43	0·64	0·60	0·34	0·04	—	—	—	—	—	—
blau[2])	—	—	—	0·15	0·44	0·85	1·00	1·00	1·00	1·00	1·00	0·58

[1]) Erhältlich bei Schott und Genossen, Jena.

[2]) durchlässig für äusserstes Rot.

Die Filter wurden hinter die Linse f_4 gestellt, so dass in das Untersuchungsgefäss nur Licht von gewünschter Wellenlänge gelangen konnte.

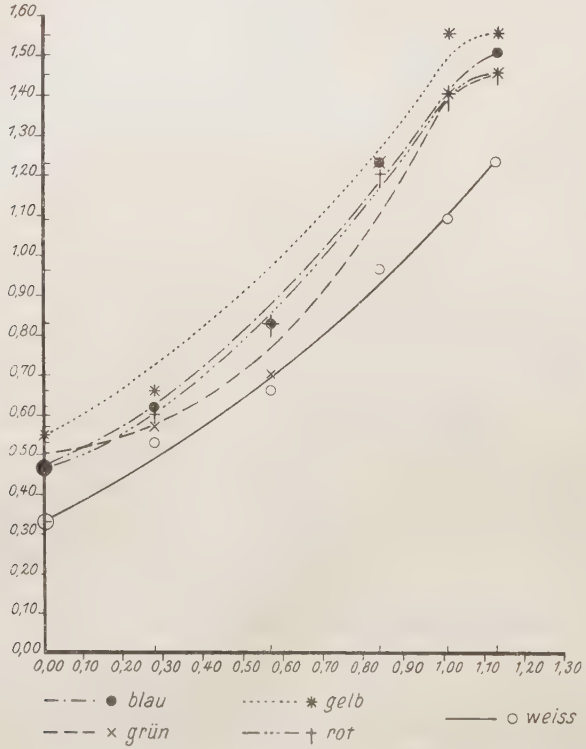
Die Frage der Spektralempfindlichkeit der Platte wurde auf folgendem Wege gelöst. Zur Verwendung gelangten bei diesen Versuchen die panchromatischen Spektralplatten von Wratten and Wainwright. Die Konzentration des Entwicklers und die Entwicklungsdauer wurden empirisch festgestellt. Es sind diese Platten für Licht von verschiedener Wellenlänge sehr verschieden empfindlich. Man kann also nicht einfach aus den bei gleichen Schwärzungen erhaltenen Belichtungsdauern Schlüsse auf die Intensität des abgebeugten Lichtes ziehen. Die Spektralempfindlichkeit der Platte musste also zuvor ermittelt werden. Dazu wurde ein mattweisses Stück Papier unter einem bestimmten Winkel zum Strahlengang auf den im Kasten R befindlichen Tisch gestellt[1]). Vom Papier aus wurde das Licht diffus reflektiert und gelangte so in das photographische Objektiv. Das Nicol wurde für diese Versuche entfernt. Nun wurden die verschiedenen Lichtfilter in den Strahlengang eingeschaltet. Sodann wurden empirisch die Belichtungsdauern für die verschiedenen Wellenlängen des Lichtes ermittelt, bei denen man die gleichen Schwärzungen auf der Platte erhielt. Das Verhältnis der auf diesem Wege gefundenen Belichtungsdauern zur Belichtungsdauer bei weissem Licht bildet den Umrechnungsfaktor k, der es gestattet, die bei verschiedenfarbigem Licht gemachten Aufnahmen auf weisses Licht umzurechnen. Die Kurven, die man auf Grund der umgerechneten Werte erhält, müssten eigentlich alle zusammen fallen. Tabelle 9 und Kurve 7 zeigen, dass dieses nicht der Fall ist, trotzdem kann die Übereinstimmung als genügend angesehen werden, da es sehr schwierig ist, die Zeit so zu wählen, dass man genau dieselben Schwärzungen erhält. Die Schwarzschildsche Konstante ist für diese Plattensorte zu 0·94 bestimmt worden.

Tabelle 9.

Weiss		Rot		Gelb		Grün		Blau	
Zeit in sec.	Schwärzung	Zeit in sec.	Schwärzung	Zeit in sec.	Schwärzung	Zeit in sec.	Schwärzung	Zeit in sec.	Schwärzung
1	0·327	80	0·473	5	0·553	10	0·498	3	0·473
2	0·533	160	0·595	10	0·659	20	0·574	5	0·616
4	0·659	320	0·827	20	—	40	0·704	12	0·827
8	0·964	640	1·195	40	—	80	1·234	24	1·234
12	1·090	960	1·404	60	1·555	120	1·404	36	1·404
16	1·234	1280	1·451	80	1·555	160	1·451	48	1·503

[1]) Hinter die Linse f_4 wurde zur Schwächung und Zerstreuung des Lichtes ebenfalls ein mattweisses Papier gestellt.

Tabelle 10 gibt die Umrechnungsfaktoren k für Licht von verschiedener Wellenlänge wieder. Hierzu ist zu bemerken, dass in den Kurven 7 für Rot $k = 80$, für Gelb $k = 5$ angenommen worden ist. Die Abänderung in Tabelle 10 schien im Interesse einer grössern Übereinstimmung geboten.



Kurve 7.

Tabelle 10.

	k
Rot	72
Gelb	4·5
Grün	10
Blau	3

Photographiert man nun eine Lösung, die ein deutliches Beugungsphänomen zeigt, unter Vorschaltung verschiedener Lichtfilter, und berechnet man die Belichtungsdauer für weisses Licht mit Hilfe der Umrechnungsfaktoren, so müsste man, falls das Tyndallphänomen unabhängig von der Wellenlänge wäre, Kurven erhalten, die fast oder ganz zu-

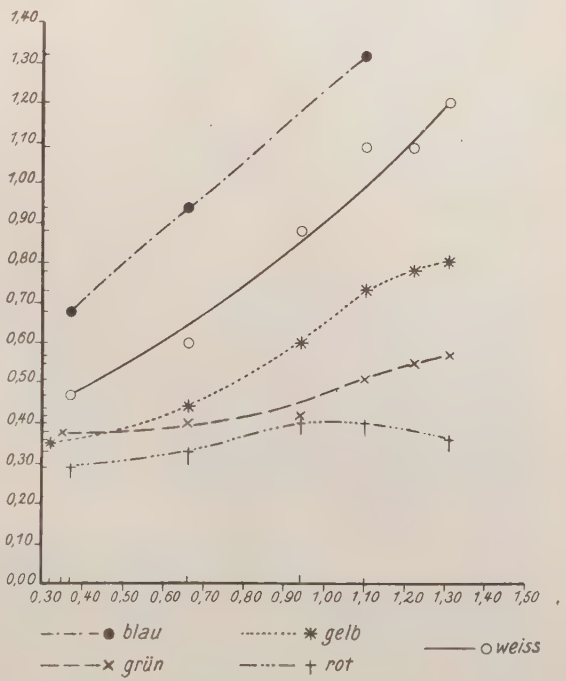
sammenfielen. Hat dagegen die Rayleighsche Formel Geltung, so müsste sich ein erheblicher Unterschied im Verlaufe der Kurven zeigen.

Der Versuch wurde mit einer kolloiden SiO_2-Lösung, $^1/_{46}$ mol. norm., angestellt. Er bestätigte die erwartete starke Abhängigkeit des Tyndallphänomens von der Wellenlänge des auffallenden Lichtes. Tabelle 11 und Kurve 8.

Tabelle 11.

Weiss		Rot		Gelb		Grün		Blau	
Zeit in sec.	Schwärzung	Zeit in sec.	Schwärzung	Zeit in sec.	Schwärzung	Zeit in sec.	Schwärzung	Zeit in sec.	Schwärzung
2·5	0·473	180	0·293	10	0·345	24	0·381	7·5	0·681
5	0·595	360	0·327	22·5	0·435	50	0·399	15	0·935
10	0·879	720	0·399	45	0·595	100	0·417	30	—
15	1·090	1080	0·399	67·5	0·727	150	0·513	45	1·315
20	1·090	1440	—	90	0·777	200	0·553	60	—
25	1·195	1800	0·363	112·5	0·802	250	0·574	75	—

Auf den ersten Blick wird es allerdings sonderbar erscheinen, dass die Kurve für grünes Licht tiefer verläuft als die für gelbes Licht. Auch der Verlauf der Kurve für blaues Licht bedarf der Erklärung.



Kurve 8.

Was die scheinbare Überlagerung der Intensitätswerte für Gelb und Grün anbetrifft, so ist gerade dieses eine schöne Bestätigung der Rayleighschen Formel. Zieht man nämlich die spektrale Durchlässigkeit der Lichtfilter in Betracht, so findet man, dass das Gelbfilter eine ganz beträchtliche Menge ultravioletten Lichts durchlässt, während das Grünfilter für das kurzwellige Licht vollständig undurchlässig ist. Es ist daher nicht verwun-

derlich, dass in diesem Falle die Kurve für gelbes Licht höher verläuft als die für grünes.

Was die Kurve für blaues Licht anbetrifft, so wäre zu erwarten, dass die Kurven für weisses und für blaues Licht zusammenfielen, da bei der entsprechenden kürzern Belichtungsdauer eine Einwirkung der langwelligern Strahlen nur von ungleich geringerem Einflusse sein kann. Es ist aber die ganze Messung nicht sicher, da drei Werte leider missglückt sind. Auch ist der Umrechnungsfaktor für blaues Licht nicht ganz genau, wie das aus Kurve 7 hervorgeht. Diese beiden Umstände genügen, um den abnormen Verlauf dieser Kurve zu erklären.

Dass die Kurven für Rot und Grün stark zur Abszisse hinneigen, wird bei der durch die sehr schwache Schwärzung verursachte Unsicherheit der Messung nicht Wunder nehmen. Auch ist die Schwarzschildsche Konstante nicht unabhängig von der Wellenlänge des Lichtes. Sie wurde nur für weisses Licht bestimmt, so dass eine Änderung im Werte dieser Konstanten im Bereiche sehr schwacher Schwärzungen von grossem Einfluss sein kann.

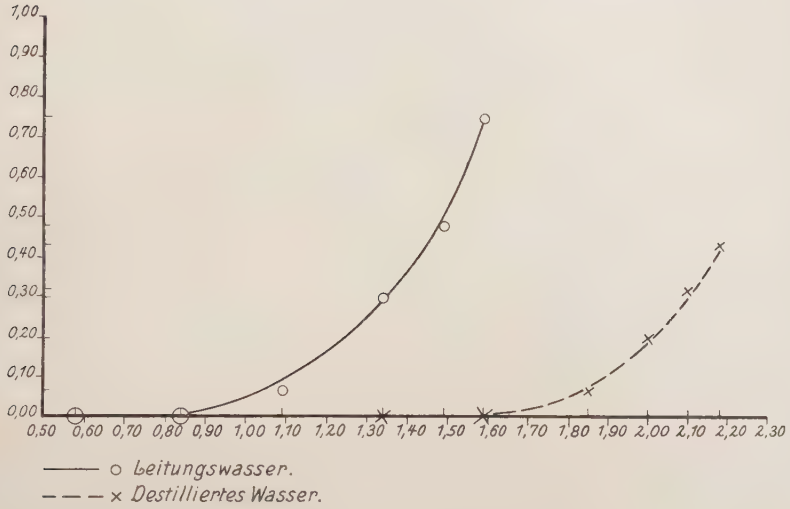
Leider ist die Spektralreinheit des Lichtes nicht so weit genügend gewesen, dass aus diesen Kurven quantitative Schlüsse gezogen werden könnten. Wäre dieses der Fall, so könnte man hierauf eine Methode zur Erkennung und Messung des Tyndallphänomens in Flüssigkeiten gründen. Denn da die Intensität des abgebeugten Lichtes mit der Wellenlänge variabel ist, diejenige des reflektierten Lichtes aber nicht, so könnte man durch Aufnahmen bei verschiedenfarbigem Licht denjenigen Bruchteil bestimmen, der sich mit der Wellenlänge ändert. Dieser Bruchteil würde dann dem abgebeugten Licht zuzuschreiben sein. Vor der Hand begnügen wir uns mit der Tatsache, dass die Rayleighsche Formel qualitativ entschieden zutrifft, und schliessen daraus, dass es durchaus nicht zulässig ist, Beugungsphänomene zweier Lösungen zu vergleichen, die verschiedene Farbe haben, um daraus irgend welche Schlüsse zu ziehen.

Einige kleinere Versuche.

Es sei hier noch einiger kleinerer Versuche Erwähnung getan, die wohl von Interesse sein dürften. Tabelle 12 und Kurve 9 zeigen den Unterschied zwischen gewöhnlichem Leitungswasser, nachdem es etwa 5 Minuten geflossen war, und destilliertem Wasser. Die Werte für Leitfähigkeitswasser waren den von destilliertem Wasser fast gleich, sind aber leider nicht gut messbar ausgefallen.

Tabelle 12.

Leitungswasser		Destilliertes Wasser	
Zeit in sec.	Schwärzung	Zeit in sec.	Schwärzung
5	0·000	40	0·000
10	0·000	80	0·000
20	0·069	160	0·069
40	0·298	240	0·197
60	0·476	320	0·319
80	0·749	400	0·428



Kurve 9.

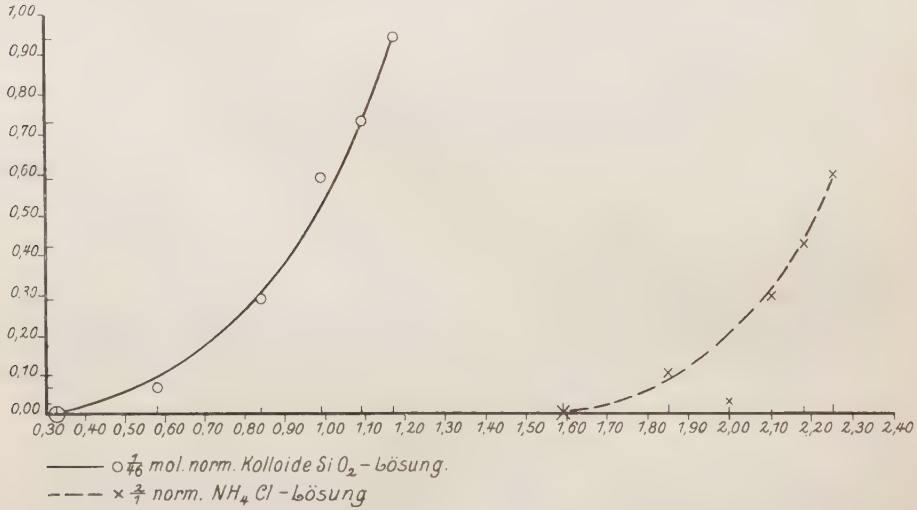
Tabelle 13 und Kurve 10 zeigen den Unterschied zwischen einer „wahren Lösung“ nämlich einer $^2/_1$-norm. NH_4Cl und einer kolloiden Lösung, nämlich einer $^1/_{46}$-mol.-norm. SiO_2-Lösung. Merkwürdig war noch die Tatsache, dass trotz der grossen Lichtstärke des Beugungsphänomens in der kolloiden SiO_2-Lösung fast das gesamte Licht polarisiert war, so dass das Nicol praktisch alles auslöschte. Dieser auffällige Umstand und auch das äusserlich viel homogenere Aussehen des Strahlenbündels zeigen uns deutlich an, dass das Tyndallphänomen im Gebiete der Kolloidchemie von einer ganz andern Grössenordnung, ja eine ganz andere Erscheinung ist, deren Anwendung sehr wohl Berechtigung hat. Während wir nämlich fanden, dass die Beugungserscheinungen in echten Lösungen hauptsächlich von ihren Verunreinigungen herrühren, sehen wir, dass sie bei den kolloiden Lösungen zum grössten Teil von der dispersen Phase selbst erzeugt werden.

Trotzdem erscheint die Mahnung zur Vorsicht bei Anwendung des

Tyndallphänomens berechtigt, damit nicht, wie schon geschehen, stark verunreinigte wirkliche Lösungen als kolloide bezeichnet werden.

Tabelle 13.

$^2/_1$-norm. NH_4Cl-Lösung		$^1/_{46}$-mol.-norm. kolloide SiO_2-Lösung	
Zeit in sec.	Schwärzung	Zeit in sec.	Schwärzung
80	0·000	2·5	0·000
160	0·104	5	0·068
240	0·034 ?	10	0·294
360	0·294	15	0·594
400	0·422	20	0·734
480	0·594	25	0·936



Kurve 10.

Destillationsversuche.

Da es uns nicht gelang, nach den von W. Spring angegebenen Methoden wirklich optisch leere Flüssigkeiten herzustellen, diese Frage aber von grösstem Interesse ist, so versuchten wir es, einen andern Weg einzuschlagen, nämlich die Flüssigkeiten durch Destillation zu reinigen. Zwar haben schon viele Autoren versucht, auf diesem Wege zum Ziele zu gelangen. Die Versuche schlugen aber immer fehl. Es wurde deshalb auch nicht eine einfache Destillation ausgeführt, sondern derartige Abänderungen getroffen, dass ein besseres Resultat zu erhoffen stand. Der Gedanke, von dem wir uns leiten liessen, war folgender:

Weder Flüssigkeiten, noch feste Körper sind bis heute optisch leer erhalten worden. Bei Gasen dagegen liegen die Verhältnisse anders.

Optisch leere Gase zu erhalten, ist nicht schwer: es genügt eine Filtration derselben durch einen nicht zu kurzen Wattebausch. Dasselbe gilt natürlich auch für Dämpfe. Würde man nun trockenen Wasserdampf durch einen Wattebausch filtrieren, so wäre er optisch leer. Durch darauffolgende Kondensation müsste man dann auch optisch leeres Wasser erhalten. Als Hauptfehlerquellen kommen dabei in Betracht:

1. Unsauberkeit der Gefässe, die sich erst bei der Kondensation geltend macht, da trockener Wasserdampf die Gefässwände fast gar nicht angreift.

2. Die enorme Fehlerübersetzung bei der Kondensation. Da der Dampf bei gleicher Temperatur ca. das 1200 fache des Volumens des

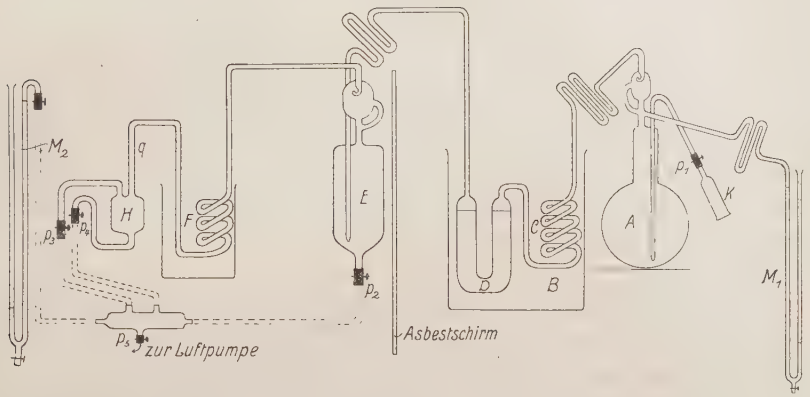


Fig. 2.

Wassers einnimmt, so würde eine Verunreinigung, die im Dampfe noch längst nicht wahrnehmbar zu sein braucht, in der Flüssigkeit schon zu sehen sein.

Die erstgenannte Fehlerquelle kann durch sehr oft wiederholtes Ausspülen des Kondensationsgefässes mit dem Kondensate selbst beseitigt werden. Die zweite bleibt bestehen.

Trotzdem haben wir solche Destillationsversuche angestellt. Fig. 2 zeigt den dazu benutzten Apparat. Die wesentlichen Teile desselben sind: der Destillationskolben A, das Wasserbad B, die Spirale C, der Wattepfropf D, der Apparat E, die Kondensationsspirale F, das Untersuchungsgefäss H und die beiden Manometer M_1 und M_2, p_1 bis p_5 sind Quetschhähne. Es ist von grösster Wichtigkeit, dass der Wasserdampf den Wattepfropf absolut trocken passiert. Um dieses zu erreichen, wurde die ganze Destillation unter stark vermindertem Drucke ausgeführt, so dass der Siedepunkt des Wassers ungefähr bei 60° lag. In B

befand sich eine Lösung von $CaCl_2$, die stets auf ca. 100—110° gehalten wurde, man konnte daher annehmen, dass der Dampf den Wattebausch trocken passierte. Zur Sicherheit war noch die Spirale C vorgeschaltet worden, in der dann die letzten Spuren von Feuchtigkeit verdampfen konnten.

Der Apparat E ist nach dem Vorbilde von Bourdillon[1]) konstruiert. Hier findet eine teilweise Kondensation des Wasserdampfes statt, wobei die Verunreinigungen als Kondensationskerne dienen, folglich herausgeschafft werden. Bourdillon hat auf diesem Wege sehr gutes Leitfähigkeitswasser hergestellt. Das Untersuchungsgefäss H konnte leider nicht mit planen Wänden hergestellt werden, jedoch war die vordere Wand desselben ziemlich eben. Der ganze Apparat bestand nur aus Glas, soweit er mit dem Wasser vor dem Untersuchungsgefäss H in Berührung kam. Es gelangte nicht Jenaer Geräteglas zur Anwendung. Die Destillation wurde unter ständigem Durchleiten eines schwachen Luftstromes ausgeführt, wobei die Luft durch den Wattebausch k filtriert wurde. Im Gefäss A herrschte ein Druck von ca. 140 mm Quecksilber, im Gefäss H ein solcher von 30—40 mm. Die Kondensationsspirale F wurde mit Eis gekühlt. Die übrigen Einzelheiten sind wohl aus der Figur ersichtlich.

Die Destillation wurde ununterbrochen ausgeführt, wobei das Destillat sich in H ansammelte. War das Gefäss H gefüllt, so wurde das Wasser durch die Hähne p_4 und p_5 wieder abgeleitet. Dieses wurde so lange wiederholt, bis man annehmen konnte, dass das Untersuchungsgefäss genügend ausgespült war. Nachdem das Destillat 20 mal fortgeworfen war, wurde das gefüllte Untersuchungsgefäss H bei q abgeschmolzen und in dem Apparate Fig. 1 auf ein Beugungsphänomen hin untersucht. Auch diese Flüssigkeit war nicht optisch leer. Es war aber das Tyndallphänomen hier nur sehr schwach wahrzunehmen. Wegen der nicht planen Wände des Gefässes H musste leider von einer photographischen Aufnahme abgesehen werden. Schätzungsweise war die Stärke des Phänomens annähernd gleich der Stärke desselben in der Vergleichslösung. Das wäre schon ein grosser Fortschritt, da man nach der Methode von W. Spring stets nur Lösungen erhält, während man es bei der Destillationsmethode mit auch chemisch sehr reinen Flüssigkeiten zu tun hat. Diese Destillationsversuche können nicht als abgeschlossen betrachtet werden. Vor allem könnte man von einem Hintereinanderschalten mehrerer Bourdillonscher Gefässe eine wesentliche

[1]) Journ. chem. Soc. 1913, 791.

Besserung erwarten. Ferner wäre es wünschenswert, den Apparat aus Jenaer Geräteglas zu bauen, das Untersuchungsgefäss *H* mit planen Wänden herzustellen usw. Alles dieses musste bei unsern Versuchen unterbleiben, da dieselben nur orientierenden Charakter tragen sollten. Sie haben denn auch gezeigt, dass es durchaus nicht ausgeschlossen sei, auf diesem Wege einmal die Verunreinigungen so weit zu beseitigen, dass man die reinen homogenen Flüssigkeiten auf ein Beugungsphänomen hin untersuchen könnte.

Zusammenfassung.

In vorliegender Arbeit wurde die Anwendbarkeit des Tyndallphänomens auf chemische Probleme untersucht.

Zunächst wurde die Realisierung einer optisch leeren Flüssigkeit angestrebt. Da sich die in der Literatur angegebenen Versuchsanordnungen als ungenügend erwiesen, wie durch Vorversuche gezeigt werden konnte, wurde auf Grundlage einer photographischen Photometrie eine Methode ausgearbeitet, die es gestattete, unter wohldefinierten, stets reproduzierbaren und objektiven Versuchsbedingungen einen wenigstens annähernden Überblick über die vorliegenden quantitativen Verhältnisse zu gewinnen.

Die Herstellung einer optisch leeren Flüssigkeit gelang nicht.

Es blieb daher die Frage zu entscheiden, ob die Anwendung des Beugungsphänomens in Form einer Differentialmethode gerechtfertigt sei, indem sich irgend ein Zusammenhang zwischen chemischer Natur der Flüssigkeiten und der Lichtintensitäten des Tyndallphänomens ergebe. Für die molekulardispers verteilten Stoffe musste auch dieses verneint werden.

Es wurde der Satz aufgestellt:

Nach den bisher bekannten Reinigungsmethoden sind optisch leere Flüssigkeiten nicht zu erhalten, auch sind die quantitativen Resultate dieser Methoden zu wenig definiert, um ihre Anwendung in Form von Differentialmethoden als geeignet erscheinen zu lassen.

Die von der Rayleighschen Theorie geforderte Abhängigkeit der Intensität des Beugungsphänomens von der Wellenlänge konnte durch Versuche wenigstens qualitativ bestätigt werden. Es wurde daraus der Schluss gezogen, dass es unzulässig wäre, Beugungsphänomene von verschieden gefärbten Lösungen miteinander direkt zu vergleichen.

Ferner wurde die grosse Verschiedenheit der Beugungsphänomene

in kristalloiden Lösungen von denen in kolloiden Lösungen durch einen Versuch bestätigt.

Zum Schluss wurde noch in ihren Grundzügen eine Destillationsmethode ausgearbeitet. Es gelang auf diesem Wege, eine Reinigung der Flüssigkeiten zu erzielen. Möglicherweise würden eingehende Versuche hier zum gesuchten Ziele führen, nämlich zur Beantwortung der Frage, ob das Tyndallphänomen eine den reinen homogenen Flüssigkeiten eigentümliche Erscheinung sei.

Die vorliegende Arbeit wurde in den Jahren 1912—1913 in dem Physikalisch-chemischen Institute der Universität Leipzig ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. M. Le Blanc, der mir die Anregung zn dieser Arbeit gab und mich bei der Ausführung derselben stets aufs liebenswürdigste unterstützt hat, erlaube ich mir, an dieser Stelle für das jederzeit bewiesene Wohlwollen meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Auch Herrn Prof. Dr. C. Schaum bin ich für die freundlichen Ratschläge bei Ausarbeitung der photographisch-photometrischen Methode zu vielem Dank verpflichtet.

Curriculum vitae.

Ich, Walther Carl Nicolai Kangro (ev.-luth. Konfession), bin am 13. (26.) August 1889 in Riga (Russland) geboren. Meine Schulbildung erhielt ich anfangs in dem humanistischen Privatgymnasium v. Eltz, sodann im humanistischen rigaschen Stadtgymnasium, woselbst ich im Frühjahr 1907 die Maturitätsprüfung bestand. Von 1907 bis 1908 studierte ich Chemie am Baltischen Polytechnikum zu Riga. Darauf bezog ich die Universität Leipzig, der ich vom Herbst 1908 bis zum August 1913 als Student angehörte. Ich besuchte die Vorlesungen und Praktika folgender Herren Professoren und Dozenten:

Böttger, Des Coudres, Drucker, Fischer, Fredenhagen, Freundlich, Hantzsch, Le Blanc, Ley, Reddelien, Rinne, Schaum, Stobbe, Wundt.

Druck von Poeschel & Trepte in Leipzig.